

10/528,476
(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 22 日 (22.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/033580 A1(51) 国際特許分類:
C08F 214/18, C08L 27/12, F16J 15/10 C09K 3/10,

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012929

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-299388 2002 年 10 月 11 日 (11.10.2002) JP
特願 2002-299389 2002 年 10 月 11 日 (11.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 日本バルカー工業株式会社 (NIPPON VALQUA INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒163-0406 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号新宿三井ビル 6 階 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鷺見 直子 (SUMI, Naoko) [JP/JP]; 〒290-8566 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内 Chiba (JP). 神谷 浩樹 (KAMIYA, Hiroki) [JP/JP]; 〒290-8566 千葉県市原市五井海岸 1 0 番地 旭硝子株式会社内 Chiba (JP). 岡崎 雅則 (OKAZAKI, Masanori) [JP/JP]; 〒637-0014 奈良県五條市住川町テクノパークなら工業団地 5-2 日本バルカー工業株式会社内 Nara (JP). 小林

幸雄 (KOBAYASHI, Yukio) [JP/JP]; 〒637-0014 奈良県五條市住川町テクノパークなら工業団地 5-2 日本バルカー工業株式会社内 Nara (JP). 左村 義隆 (SAMURA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒637-0014 奈良県五條市住川町テクノパークなら工業団地 5-2 日本バルカー工業株式会社内 Nara (JP).

(74) 代理人: 松本 武彦 (MATSUMOTO, Takehiko); 〒545-0021 大阪府大阪市阿倍野区阪南町 1 丁目 2 番 6 号 松本特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEALING MATERIAL FOR SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 半導体装置用シール材およびその製造方法

(57) Abstract: A first sealing material for a semiconductor device which comprises a fluororubber as the rubber component thereof, wherein the fluororubber comprises a vulcanizate of a fluorine-containing elastomeric copolymer having a specific composition; a second sealing material for a semiconductor device which is produced by crosslinking a fluororubber preform by the use of an ionizing radiation, wherein the fluororubber preform comprises (a) a fluororubber component comprising a specific fluorine-containing elastomeric copolymer and (b) a non-elastic fluororesin component comprising a vinylidene fluoride (co) polymer in a specific ratio; and methods for producing them. The first sealing material is advantageous in that it is excellent in plasma resistance and also can be produced at a low cost, and the second sealing material is advantageous in that it has good surface smoothness and dimension stability.

(57) 要約: 本発明は、耐プラズマ性に優れて安価な第 1 の半導体装置用シール材、良好な表面平滑性と寸法精度を備えた第 2 の半導体装置用シール材とその製造方法を提供する。第 1 のシール材は、特定組成のフッ素系弾性共重合体の加硫物を必須とするフッ素ゴムをゴム成分とし、第 2 のシール材は、特定のフッ素系弾性共重合体からなるフッ素ゴム成分 (a) とフッ化ビニリデン (共) 重合体からなる非弾性のフッ素樹脂成分 (b) とを特定割合で含有するフッ素ゴム予備成形体が、電離性放射線で架橋されてなる。

WO 2004/033580 A1

明 細 書

半導体装置用シール材およびその製造方法

技術分野

5 本発明は、半導体装置用シール材およびその製造方法に関する。

背景技術

半導体の製造プロセスには、各種プラズマガス（ O_2 、 CF_4 、 $O_2 + CF_4$ 、 N_2 、 Ar 、 H_2 、 NF_3 、 CH_3F 、 CH_2F_2 、 CH_2F_6 、 Cl_2 、 BCl_3 、 $TEOS$ 、 SF_6 等）を
10 使用して微細な加工・処理を行う工程が含まれており、プラズマ処理は、それぞれの処理に適したプラズマ環境を実現させるため、半導体装置内の密封された処理チャンバー内で行われる。この処理チャンバー自体の密封や、処理チャンバーに設けられた被処理体の出し入れ用の開口部、配管系などの密封には、通常、ゴム等の弾性体がシール材として使用されている。

15 ところが、これらに使用されるシール材は、プラズマの照射を直接または間接的に受けるため、シール材からのパーティクルの発生やシール材の質量減少などの劣化が生じやすく、半導体の製造に多大な悪影響を及ぼすという問題があった。すなわち、パーティクルの発生は半導体製造の歩留まりを低下させ、質量減少が生じるとシール性が損なわれて、処理環境の維持が困難となる。このような問題を回避するため、耐プラズマ性に優れたゴ
20 ム材料により構成されたシール材が求められている。

従来から、フッ素ゴムは、耐薬品性、耐候性、耐熱性等に優れ、半導体装置用シール材として適することが知られている。そして、耐プラズマ性に最も優れたゴム材料としては、
ペルフルオロフッ素ゴムが知られているが、該ペルフルオロフッ素ゴムは非常に高価であり汎用性に乏しく、しかも、Ｏーリング等のシール材への成形加工性も充分でないため、
25 適用範囲が限定されるという問題があった。そこで、十分な耐プラズマ性をも有しながらより安価なシール材が求められている。

他方、一般に、フッ素ゴムは、プラズマガスの種類によっては十分な耐プラズマ性を示さないことがあった。具体的には、フッ素ゴムは、主にフロロカーボン系ガスによるプラズマが使用されるエッチング工程においては有効であるが、酸素ガスのプラズマに対して

は良好な耐性を発揮しにくい。したがって、従来は、酸素ガスが用いられるアッシング工程では、フッ素ゴムに比べて比較的良好な耐性を示すシリコンゴムが主に使用されており、エッチング工程の処理とアッシング工程の処理に使用されるシール材は、工程ごとに使い分けられていた。ところが、近年、一台の半導体装置において異なった処理を行うことが多くなり、同じ処理チャンバーでフロロカーボン系ガスと酸素ガスとが使用されるようになったため、何れのガスに対しても耐プラズマ性が良好なシール材が望まれるようになっている。

これらの要望に対する対応として、安価なフッ素ゴムをベースにして、酸素ガスに対する耐プラズマ性を改善する方向で、種々のシール材の開発が試みられている。例えば、プラズマ遮蔽効果を持つシリカを配合させる技術（例えば、特許第2858198号公報）や、フッ素ゴムにポリアミン系架橋剤を配合する技術（例えば、特開2001-114964号公報）や、フッ素ゴムにポリアミン系架橋剤とポリオール系架橋剤を組み合わせる技術（例えば、特開2001-164066号公報）や、さらに、フッ素ゴムに結晶性樹脂を添加することにより耐酸素プラズマ性と圧縮永久歪とに優れたシール材を得る技術（例えば、特開2002-161264号公報）が、それぞれ報告されている。

ところが、最近、半導体ウェハーのデザインルールの微細化やスループット向上などの半導体製造工程の諸課題を解決するために、酸素ガスとフロロカーボン系ガスとの混合ガスのプラズマが使用される場合が増加し、従来のエッチング工程やアッシング工程におけるプラズマ環境よりもさらに苛酷な環境となっており、上述した従来の技術によるシール材では、十分な耐プラズマ性を発揮し得ない現状となっている。すなわち、上述した技術によれば、プラズマとして酸素ガスもしくはフロロカーボン系ガスを単独で使用する場合には、耐プラズマ性を発揮しうるものの、酸素ガスとフロロカーボン系ガスとの混合ガスのプラズマを使用する場合には、耐プラズマ性が不十分となるという問題があった。

しかも、上述した技術のうち、シリカやポリアミン架橋に必要な受酸剤などを配合する必要がある技術については、これらの配合が原因となって新たに、パーティクルやガスなどの放出不純物がシール材から発生するという問題も懸念されるようになってきた。

なお、従来は、上述した公報においても記載されているように、耐プラズマ性に加え、十分なシール性能を発揮するうえで必要となる圧縮永久歪についても、半導体用シール材の課題とされてきたが、前述のようにプラズマ環境がより苛酷になってきている現状では、

実際には、プラズマ照射により照射部分が分解・気化して、シール材の質量が減少し、それに伴い形状が変化して、シール材としての性能を保持できなくなるの方が、圧縮永久歪に起因するシール性能の低下よりも先に起こる。したがって、耐プラズマ性がシール材の寿命を決定する最も重要な要因となっている。

- 5 ところで、前述したように、半導体装置内で発生するプラズマの照射を直接的または間接的に受ける部位のシール材としてフッ素ゴムが使用される場合、シール材からのパーティクルの発生やシール材の質量減少が問題となっていた。パーティクルの発生量やシール材の質量減少には、成形性を付与するために通常配合される架橋剤や充填剤等の添加物が大きく影響する。このため、耐プラズマ性の観点からは、架橋剤や充填剤等の添加物を含
- 10 有しないことが望ましく、純粋性の高いシール材の開発が要望されてもいた。

- 架橋剤や充填剤を配合することなくフッ素ゴムからなるシール材を得る方法としては、フッ素ゴムを電離性放射線照射により架橋する方法が知られている（例えば、特開2002-167454号）。このようなフッ素ゴムを電離性放射線照射により架橋する方法においては、架橋前にフッ素ゴムを押し出し機やプレス等により予備成形することとなるの
- 15 であるが、このようにして得られた予備成形体は賦型性が悪いため、寸法安定性や表面平滑性が不十分となりやすく、シール材としたときの寸法精度や表面の平滑性を損なうことがあった。さらに、架橋前の予備成形体は、塑性変形を起こしやすく、電離性放射線照射までの間に自重や外的応力が加わると、成形した形状を保持できずに寸法精度が変化してしまうため、架橋前の予備成形体は取扱いに慎重を期する必要がある、電離性放射線照射
- 20 処理に供するまでの作業性に劣り、その結果、得られたシール材の寸法精度が不十分となる傾向があった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- 25 そこで、本発明は、各種のプラズマ環境において耐プラズマ性に優れ、しかも安価な半導体装置用シール材を提供することを目的とする。

 本発明はまた、上記シール材において、架橋剤や充填剤等の添加物を配合することがなくても、良好な表面平滑性および寸法精度を備えた半導体装置用シール材を提供すること、および、該シール材を良好な作業性で容易に得ることができる製造方法を提出することを

も目的とする。

課題を解決するための手段

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を行った。その結果、フッ素ゴムとしてフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体を
5 選択し、かつ、そのフッ素含有量を従来よりも高い特定範囲に設計することが、耐プラズマ性に優れ、しかも安価な半導体装置用シール材を得る上で有効であることを見出した。また、電離性放射線で架橋する前の予備成形体に、特定のフッ素系弾性共重合体とともに、フッ化ビニリデン（共）重合体からなる非弾性のフッ素樹脂を特定の割合で均一に存在させることにより、架橋剤や充填剤等の添加物を配合することなく、良好な表面平滑性およ
10 び寸法精度を備え、耐プラズマ性に優れ、しかも安価な半導体装置用シール材を得させることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明にかかる第1の半導体装置用シール材は、フッ素ゴムをゴム成分とするシール材であって、前記フッ素ゴムがフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体の加硫物を必須とし、かつ、前記フッ化ビニリ
15 デン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体における各モノマーの共重合割合が、フッ化ビニリデン25～70モル%、ヘキサフルオロプロピレン15～60モル%、テトラフルオロエチレン15～60モル%であり、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体のフッ素含有量が71.5～75質量%である、ことを特徴とする。

20 本発明にかかる第2の半導体装置用シール材は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系弾性共重合体および／またはフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体からなるフッ素ゴム成分（a）と、フッ化ビニリデン（共）重合体からなる非弾性のフッ素樹脂成分（b）とを、前記フッ素ゴム成分（a）100質量部に対してフッ素樹脂成分（b）1～50質量部の割合で含有するフッ素
25 ゴム予備成形体が、電離性放射線で架橋されてなる、ことを特徴とする。

本発明にかかる半導体装置用シール材の製造方法は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系弾性共重合体および／またはフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体からなるフッ素ゴム成分（a）100質量部とフッ化ビニリデン（共）重合体からなる非弾性のフッ素樹脂成分（b）1～50質量部

とを前記フッ素樹脂成分（b）の融点以上の温度で混合した後、予備成形し、得られた予備成形体に電離性放射線を照射するようにする。

発明の実施の形態

- 5 以下、本発明にかかる第1の半導体装置用シール材および第2の半導体装置用シール材と第2の半導体装置用シール材の製造方法について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更実施し得る。

- 10 まず、本発明にかかる第1の半導体装置用シール材について説明し、引き続き、本発明にかかる第2の半導体装置用シール材およびその製造方法について説明する。

<第1の半導体装置用シール材>

本発明の第1の半導体装置用シール材は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体の加硫物を必須とするフッ素ゴムをゴム成分とするシール材である。

- 15 第1の半導体装置用シール材においては、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体における各モノマーの共重合割合が、フッ化ビニリデン25～70モル%、ヘキサフルオロプロピレン15～60モル%、テトラフルオロエチレン15～60モル%であることが重要である。さらに、フッ化ビニリデンの共重合割合は、好ましくは25～60モル%、より好ましくは25～50モル%であり、
20 ヘキサフルオロプロピレンの共重合割合は、好ましくは20～55モル%、より好ましくは20～50モル%であり、テトラフルオロエチレンの共重合割合は、好ましくは20～55モル%、より好ましくは25～50モル%であるのがよい。フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体における各モノマーの共重合割合が前記範囲であることにより、フッ素含有量を後述する範囲に設定することがで
25 き、得られるシール材は、十分なゴム弾性を有するとともに、各種ガスに対する優れた耐プラズマ性をも備えたものとなるのである。しかも、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体は、ペルフルオロフッ素ゴムのよう
に高価ではないため、得られるシール材は安価で汎用性に富むものとなる。

第1の半導体装置用シール材においては、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロ

ピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体のフッ素含有量が 71.5～75 質量%であることが重要である。さらに、前記弾性共重合体のフッ素含有量は、好ましくは 72～74.5 質量%、より好ましくは 72.5～74 質量%であるのがよい。前記弾性共重合体のフッ素含有量が前記範囲よりも低いと、各種ガスに対して十分な耐プラズマ性を発

5 現させることができない。一方、フッ素含有量が前記範囲を超えると、得られるシール材は、ゴム弾性を失い、圧縮永久歪や低温における柔軟性も悪化することとなり、十分なシール性能が得られない。また、フッ素含有量が前記範囲を超えるような共重合体は、実質的に製造が容易でない。なお、フッ素含有量は、共重合体を燃焼させてフッ素イオンとしてトラップした後、イオン濃度計にてフッ素イオン濃度を定量することにより測定すること

10 ができ、例えば、日本化学会誌，1973，p 1236－1237に記載の方法によって測定すればよい。

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体は、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレン以外のその他のモノマーをも共重合させたものであってもよい。その他のモノマーとして

15 は、例えば、三フッ化塩化エチレン、フッ化ビニル、ペンタフルオロプロピレン等のフッ素化オレフィン；ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）、ペルフルオロ（3，6－ジオキサ－5－メチル－1－デセン）等のペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）；等が挙げられる。その他のモノマーをも共重合させる場合、その共重合割合は、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラ

20 フルオロエチレンの各共重合割合の合計に対して、30モル%以下であることが好ましく、15モル%以下であることがより好ましい。

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体は、分子中に、加硫部位として、臭素原子、ヨウ素原子または二重結合を有するものであってもよく、特に、該共重合体を後述する有機過酸化物加硫により加硫物とする場

25 合には、加硫部位として臭素原子、ヨウ素原子または二重結合を有することが必須となる。臭素原子、ヨウ素原子または二重結合は、前記各モノマーを重合してフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体を製造する際に、臭素原子、ヨウ素原子または二重結合を有する連鎖移動剤や加硫部位モノマーを少量添加したり、得られた弾性共重合体もしくはフッ素ゴムに熱処理やアルカリ処理等の後処理を施

したりすることによって導入できる。前記連鎖移動剤としては、具体的には、例えば、ペ
ルフルオロ（１，４－ジヨードブタン）、ペルフルオロ（１－ブロモ－４－ヨードブタン
）、ペルフルオロ（１，６－ジヨードヘキサン）、ペルフルオロ（１，８－ジヨードオク
タン）等が挙げられる。前記加硫部位モノマーとしては、具体的には、例えば、ペルフル
5 オロ（３－ヨード－１－プロペン）、ペルフルオロ（４－ヨード－１－ブテン）、ペルフ
ルオロ（４－ブロモ－１－ブテン）、ペルフルオロ（５－ブロモ－３－オキサー１－ペン
テン）、ペルフルオロ（６－ヨード－１－ヘキセン）等が挙げられる。なお、臭素原子、
ヨウ素原子または二重結合の導入量は、特に制限されないが、例えば、前記フッ化ビニリ
デン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体中、臭素原子
10 であれば０．０５～１．５質量％、ヨウ素原子であれば０．０１～５質量％、二重結合で
あれば０．００１～３モル％とすることが好ましい。

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共
重合体を得る際の重合方法としては、特に制限はなく、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、
溶液重合等の公知の方法を採用することができるが、好ましくは、乳化重合、懸濁重合が
15 よい。また、重合開始反応としては、例えば、有機過酸化物開始剤やアゾ系開始剤等を用
いるラジカル重合法、レドックス系触媒を用いるレドックス重合法、電離性放射線を用い
る放射線重合法、熱や光を用いる重合法等が挙げられるが、好ましくは、ラジカル重合法、
レドックス重合法がよい。

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共
20 重合体の分子量は、特に限定されないが、物性や成形性の観点からは、２，０００～５０
０，０００の範囲であることが好ましい。

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共
重合体のガラス転移温度は、特に限定されないが、１０℃以下であるのが好ましい。１０
℃を超えると、低温での柔軟性に劣り、シール性が低下する傾向がある。

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共
25 重合体を加硫物とする際の加硫方法は、特に制限はなく、例えば、有機過酸化物加硫、ポ
リオール加硫、ポリアミン加硫等の従来公知の方法によればよい。なお、このときの加硫
条件は、作業条件等により適宜設定すればよいのであるが、例えば、１００～４００℃で
数秒～２４時間程度とするのがよい。

前記有機過酸化合物加硫は、有機過酸化合物を加硫剤とし、不飽和多官能性化合物を加硫助剤とする加硫系で行うことが好ましい。有機過酸化合物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（パーオキシベンゾエート）ヘキシ-3, 1, 4-ビス（tert-ブチルパーオキシイソプロピル）ベンゼン、ラウロイルパーオキサイド、tert-ブチルパーアセテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（tert-ブチルパーオキシ）ヘキシ-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（tert-ブチルパーオキシ）ヘキサン、tert-ブチルパーベンゾエート、tert-ブチルパーフェニルアセテート等を用いることができる。また、不飽和多官能性化合物としては、例えば、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリブタジエン等を用いることができる。なお、有機過酸化合物の使用量は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体100質量部に対して0.1～3質量部とすることが好ましく、不飽和多官能性化合物の使用量は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体100質量部に対して0.5～10質量部とすることが好ましい。

前記ポリオール加硫は、ポリヒドロキシ化合物を加硫剤とし、加硫促進剤および受酸剤を併用する加硫系で行うことが好ましい。ポリヒドロキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールA、ヒドロキノン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物を好ましく用いることができる。また、加硫促進剤としては、例えば、トリフェニルベンジルホスホニウムクロライド、トリオクチルメチルホスホニウムクロライド等の第4級ホスホニウム塩、テトラブチルアンモニウムブロマイド、硫酸水素テトラブチルアンモニウム、8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩、イミニウム塩、スルホニウム塩等の有機オニウム化合物を好ましく用いることができる。また、受酸剤としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛等の2価金属の酸化物または2価金属の水酸化物等を用いることができる。なお、ポリヒドロキシ化合物の使用量は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体100質量部に対して0.3～5質量部とすることが好ましく、加硫促進剤の使用量は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体100質量部に対して0.01～5質量部とすること

が好ましく、受酸剤の使用量は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体 100 質量部に対して 1～15 質量部とすることが好ましい。

前記ポリアミン加硫は、ポリアミン化合物を加硫剤とし、受酸剤を併用する加硫系で行うことが好ましい。ポリアミン化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンジカルバメート、ジシンナミリデンヘキサメチレンジアミン等を用いることができる。また、受酸剤としては、例えば、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛等の 2 価金属の酸化物または 2 価金属の水酸化物等を用いることができる。なお、ポリアミン化合物の使用量は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体 100 質量部に対して 0.3～3 質量部とすることが好ましく、受酸剤の使用量は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体 100 質量部に対して 1～30 質量部とすることが好ましい。

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体の加硫は、前述した有機過酸化物加硫、ポリオール加硫、ポリアミン加硫等によって行うこともできるが、特に、本発明においては、前記弾性共重合体の加硫が電離性放射線照射によりなされてなることが好ましい。電離性放射線照射により加硫した場合、加硫剤、加硫促進剤、受酸剤等を配合する必要がないため、放出ガス量が少ないシール材が得られ、それにより、半導体製造装置系内を真空状態にする際に目標真空状態へ到達する速度が速く、スループットの向上を図ることができるという利点がある。また、電離性放射線照射により加硫するには照射前に成形を行う必要があり、一般に、成形物の変形しやすく賦型性に乏しいという問題が懸念されるのであるが、本発明においては、フッ素含量が特定の範囲にあるため、賦型性に優れ、成形物の変形が起りにくく、寸法誤差が少ない製品が得られる。

電離性放射線としては、特に制限はないが、例えば、電子線、 γ 線が好ましい。放射線の照射量としては、好ましくは 10～500 kGy、より好ましくは 30～200 kGy の範囲とするのがよい。照射量が 10 kGy 未満であると、架橋が不十分となる傾向があり、一方、500 kGy を超えると、得られるシール材に劣化が生じる恐れがある。

第 1 の半導体装置用シール材においてゴム成分となるフッ素ゴムは、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体の加硫物を必

須とするものであり、フッ素ゴム 100 質量部のうち該加硫物は少なくとも 50 質量部以上であることが好ましい。

前記フッ素ゴムには、本発明の効果を損なわない範囲で、前述した加硫剤、加硫助剤、受酸剤等の配合剤や、例えば、カーボンブラック、シリカ、クレイ、タルク、ガラス繊維等の充填剤；酸化チタン、ベンガラ等の顔料；脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪酸エステル等の脂肪酸誘導体；パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の等内部離型剤；他の樹脂やゴム；等を配合してもよい。

なお、第 1 の半導体装置用シール材は、例えば、圧縮成形や押し出し成形等の従来公知の成形方法により成形することにより得ることができる。

第 1 の半導体装置用シール材は、酸素ガスもしくはフロロカーボン系ガスが単独で使用するプラズマ環境は勿論のこと、酸素ガスとフロロカーボン系ガスとの混合ガスのプラズマ環境下においても優れた耐プラズマ性を有するものである。したがって、ガスの種類に関わらず、あらゆる半導体装置において好適に使用することができる。しかも、安価で提供することができるので、汎用性に富み適用範囲が制限されないという利点もある。

<第 2 の半導体装置用シール材>

本発明の第 2 の半導体装置用シール材は、フッ素ゴム予備成形体が電離性放射線で架橋されてなるものであって、前記フッ素ゴム予備成形体が、弾性共重合体からなるフッ素ゴム成分 (a) と、非弾性のフッ素樹脂成分 (b) とを含むことを特徴とするものである。

これにより、第 2 の半導体装置用シール材は、耐プラズマ性に優れるとともに、表面平滑性と寸法精度をも備えたものとなるのである。なお、弾性とは、小さい応力で大きな変形を起こし、その変形から急速にほぼ元の形に戻ろうとするとともに、高温において加圧されても流動しない性質のことであり、弾性共重合体とは、分子構造的に分子内に架橋可能な構造を有し、架橋することにより 3 次元の網目構造を形成して、前記弾性を示しうるものを意味する。一方、非弾性とは、小さい応力で殆ど変形を起こさず、一度変形すると元の形に戻らないとともに、高温において加圧すると流動する性質のことであり、非弾性の樹脂とは、分子構造的に分子内に架橋可能な構造を有さない樹脂を意味する。限定する訳ではないが、第 2 の半導体装置用シール材は、後述する本発明の製造方法によって好ましく得ることができる。

第2の半導体装置用シール材におけるフッ素ゴム成分(a)は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系弾性共重合体および／またはフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体である。

前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系弾性共重合体における各モノマーの共重合比は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン＝50～95／5～50（モル%）であることが好ましく、70～85／15～30（モル%）であることがより好ましい。また、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体における各モノマーの共重合比は、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝20～80／10～70／10～70（モル%）であることが好ましく、25～70／15～60／15～60（モル%）であることがより好ましい。

また、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系弾性共重合体およびフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体は、その特性を損なわない範囲で、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン以外のその他のモノマーが共重合されたものであってもよい。その他のモノマーとしては、例えば、三フッ化塩化エチレン、フッ化ビニル、ペンタフルオロプロピレン等のフッ素化オレフィン；ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）、ペルフルオロ（3，6－ジオキサ－5－メチル－1－デセン）等のペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）；エチレン、プロピレン、ブテン等の炭化水素系オレフィン；エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；等が挙げられる。その他のモノマーは1種単独でもよく、2種以上であってもよい。なお、その他のモノマーをも共重合させる場合には、その合計の共重合比が、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンの合計に対して、0.1～30モル%であることが好ましく、0.2～15モル%であることがより好ましい。

前記フッ素ゴム成分(a)におけるフッ素含有量は、特に限定されないが、65～75質量%であるのが好ましく、71～75質量%であるのがより好ましい。フッ素含有量が前記範囲であると、プラズマの照射を受けた際の質量減少が少なく、耐プラズマ性に優れるからである。フッ素含有量が65質量%未満であると、耐プラズマ性が不充分となる恐

れがあり、一方、75質量%を超えると、ゴム弾性を失う傾向があり、製造も容易でない。

なお、第2の半導体装置用シール材においても、フッ素含有量は、フッ素ゴム成分(a)を燃焼させてフッ素イオンとしてトラップした後、イオン濃度計にてフッ素イオン濃度を定量することにより測定することができ、例えば、日本化学会誌、1973, p123

5 6-1237に記載の方法によって測定すればよい。

前記フッ素ゴム成分(a)は、分子中に、架橋部位として、臭素原子、ヨウ素原子または二重結合を有するものであってもよい。臭素原子、ヨウ素原子または二重結合は、前記各モノマーを重合してフッ素ゴムを製造する際に、臭素原子、ヨウ素原子または二重結合を有する連鎖移動剤や架橋部位モノマーを少量添加したり、得られたフッ素ゴムに熱処理
10 やアルカリ処理等の後処理を施したりすることによって導入できる。前記連鎖移動剤としては、具体的には、例えば、ペルフルオロ(1,4-ジオードブタン)、ペルフルオロ(1-ブromo-4-ヨードブタン)、ペルフルオロ(1,6-ジオードヘキサン)、ペルフルオロ(1,8-ジオードオクタン)等が挙げられる。前記架橋部位モノマーとしては、具体的には、例えば、ペルフルオロ(3-ヨード-1-プロペン)、ペルフルオロ(4-
15 ヨード-1-ブテン)、ペルフルオロ(4-ブromo-1-ブテン)、ペルフルオロ(5-ブromo-3-オキサー-1-ペンテン)、ペルフルオロ(6-ヨード-1-ヘキセン)等が挙げられる。

前記フッ素ゴム成分(a)の製造方法としては、特に制限はなく、塊状重合、懸濁重合、
20 乳化重合、溶液重合等の公知の方法を採用することができるが、好ましくは、乳化重合、懸濁重合がよい。また、重合開始反応としては、例えば、有機過酸化物開始剤やアゾ系開始剤等を用いるラジカル重合法、レドックス系触媒を用いるレドックス重合法、電離性放射線を用いる放射線重合法、熱や光を用いる重合法等が挙げられるが、好ましくは、ラジカル重合法、レドックス重合法がよい。

前記フッ素ゴム成分(a)の分子量は特に限定されないが、物性や成形性の観点からは、
25 2,000~500,000の範囲が好ましい。

前記フッ素ゴム成分(a)のガラス転移温度は、特に限定されないが、10℃以下であるのが好ましい。10℃を超えると、低温での柔軟性に劣り、シール性が低下する傾向がある。

第2の半導体装置用シール材におけるフッ素樹脂成分(b)は、非弾性のフッ化ビニリ

デン（共）重合体である。

前記フッ化ビニリデン（共）重合体の具体例としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとこれと共重合可能なモノマーとの共重合体が挙げられる。フッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーとしては、具体的には、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンが好ましく、この他に、例えば、三フッ化塩化エチレン、フッ化ビニル、ペンタフルオロプロピレン等のフッ素化オレフィン；ペルフルオロ（メチルビニルエーテル）、ペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）、ペルフルオロ（3，6－ジオキサー－5－メチルー1－デセン）等のペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）；エチレン、プロピレン、ブテン等の炭化水素系オレフィン；エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；等が挙げられる。これらフッ化ビニリデンと共重合可能なモノマーは1種単独でもよく、2種以上であってもよい。また、前記フッ化ビニリデン（共）重合体は、これらのフッ化ビニリデン（共）重合体成分をハードセグメントとする熱可塑性ゴムであってもよい。

前記フッ化ビニリデン（共）重合体が共重合体である場合、フッ化ビニリデンの共重合比は、25モル%以上であることが好ましい。

前記フッ素樹脂成分（b）の製造方法としては、特に制限はなく、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合等の公知の方法を採用することができるが、好ましくは、乳化重合、懸濁重合がよい。また、重合開始反応としては、例えば、有機過酸化物開始剤やアゾ系開始剤等を用いるラジカル重合法、レドックス系触媒を用いるレドックス重合法、電離性放射線を用いる放射線重合法、熱や光を用いる重合法等が挙げられるが、好ましくは、ラジカル重合法、レドックス重合法がよい。

前記フッ素樹脂成分（b）の融点は、特に制限されないが、100～200℃が好ましい。また、その融解熱量は、DSC測定で3～30 J/gであることが好ましい。

前記フッ素樹脂成分（b）の重量平均分子量は、特に制限されないが、2,000～50,000の範囲が好ましく、20,000～300,000の範囲がより好ましい。

第2の半導体装置用シール材においては、前記フッ素ゴム予備成形体における前記フッ素ゴム成分（a）と前記フッ素樹脂成分（b）との割合が、前記フッ素ゴム成分（a）100質量部に対してフッ素樹脂成分（b）1～50質量部であることが重要である。好ましくは、前記フッ素ゴム成分（a）100質量部に対してフッ素樹脂成分（b）5～20

質量部であるのがよい。フッ素樹脂成分（b）の割合が前記範囲よりも少ないと、シール材の寸法精度や表面平滑性が損なわれることとなり、一方、フッ素樹脂成分（b）の割合が前記範囲より多いと、シール材のゴム弾性が不十分となる。

前記フッ素ゴム予備成形体には、前記フッ素ゴム成分（a）および前記フッ素樹脂成分（b）のほかに、本発明の効果を損なわない範囲で、例えば、カーボンブラック、シリカ、クレイ、タルク、ガラス繊維等の充填剤；酸化チタン、ベンガラ等の顔料；脂肪酸、脂肪酸塩、脂肪酸エステル等の脂肪酸誘導体；パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の等内部離型剤；前記フッ素ゴム成分（a）およびフッ素樹脂成分（b）以外のその他の樹脂やゴム等の配合剤；等の成分を含有させてもよい。なお、これら前記フッ素ゴム成分（a）および前記フッ素樹脂成分（b）以外の成分をも含有する場合には、前記フッ素ゴム予備成形体に占める前記フッ素ゴム成分（a）と前記フッ素樹脂成分（b）との合計量が50質量%以上となるような範囲であることが好ましい。

第2の半導体装置用シール材の製造方法は、前記フッ素ゴム成分（a）および前記フッ素樹脂成分（b）と必要に応じて前記その他の成分とを前述した割合で混合した後、予備成形し、得られた予備成形体に電離性放射線を照射するものである。

前記フッ素ゴム成分（a）と前記フッ素樹脂成分（b）との混合は、前記フッ素樹脂成分（b）の融点以上の温度で行うことが重要である。前記フッ素ゴム成分（a）と前記フッ素樹脂成分（b）とを、フッ素樹脂成分（b）の融点以上の温度で混合することにより、フッ素ゴム成分（a）とフッ素樹脂成分（b）とを相互に分散性よく相溶させて、フッ素樹脂成分（b）の性質をフッ素ゴム成分（a）に均一に付与することができる。そして、これにより、電離性放射線照射前の予備成形体は、賦型性が向上し、寸法安定性や表面の平滑性に優れたものとなるので、電離性放射線照射前の予備成形体の取扱いに慎重を期する必要がなく良好な作業性で電離性放射線照射処理に供することができ、その結果、寸法精度に優れたシール材を得ることができるようになる。さらに、成形性を付与するための架橋剤や充填剤等を要することがないので、純粋性が高くプラズマの照射を受けた際のパーティクルの発生やシール材の質量減少が少ない耐プラズマ性に優れたシール材を得ることができるのである。

前記フッ素ゴム成分（a）と前記フッ素樹脂成分（b）とを混合する際の手段としては、特に制限はないが、例えば、ロール、ニーダー、押し出し機等の混合装置を用いることが

好ましい。

前記予備成形を行うに際しては、押し出し成形機や熱プレス成形機等を用いることが好ましい。なお、予備成形の際の具体的な手法や条件などは、特に制限されるものではなく、適宜設定すればよい。

- 5 前記フッ素ゴム予備成形体に電離性放射線を照射する際に、用いることのできる電離性放射線としては、特に制限はないが、例えば、電子線、 γ 線が好ましい。放射線の照射量としては、好ましくは10～500kGy、より好ましくは30～200kGyの範囲とするのがよい。照射量が10kGy未満であると、架橋が不十分となる傾向があり、一方、500kGyを超えると、得られるシール材に劣化が生じる恐れがある。

10

実施例

以下に、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

- まず、本発明にかかる第1の半導体装置用シール材の実施例および比較例について説明し、引き続き、本発明にかかる第2の半導体装置用シール材の実施例および比較例について説明する。
- 15

〔第1の半導体装置用シール材〕

以下に述べる実施例および比較例で得られたシール材の評価は下記のようにして行った。

- ＜耐プラズマ性＞ O_2/CF_4 混合ガス ($O_2/CF_4=9/1$ 流量比 (容積比))、
20 O_2 ガス、 CF_4 ガスの3種のガスに対する耐プラズマ性について、平行平板型低温プラズマ照射装置 (電極径 $\phi 300$ mm、電極間距離50mm) を用い、アース側電極上にシート状のシール材を載置して、出力RF500W、プラズマ照射時間3時間、ガス総流量150sccm、真空度80Paの条件により、プラズマ照射試験を行ったときの試験前後のシール材の重量 (質量) を測定し、試験前の質量 (g) をx、試験後の質量をy (g)
25 として下記式により質量減少率を算出した。該質量減少率 (%) が少ないほど耐プラズマ性に優れると言える。

$$\text{質量減少率 (\%)} = [(x - y) / x] \times 100$$

＜圧縮永久歪＞ JIS-K-6262に準じて、圧縮率が25%になるようにスペーサーを挟み込んだ圧縮板でOリング状シール材を圧縮し、230℃×24時間にて圧縮

永久歪率 (%) を測定した。

〔実施例 1-1〕

1 L のステンレス鋼製オートクレーブに、脱酸素水 600 g、ペルフルオロオクタン酸アンモニウム 0.2 g、リン酸水素二ナトリウム・12水和物 2.1 g、過硫酸アンモニウム 0.6 g、および 1, 4-ジヨードペルフルオロブタン 0.4 g を仕込み、次いで、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン = 8 / 82 / 10 (モル比) の混合モノマー (A) 65 g を仕込み、オートクレーブ内の圧力を 1.5 MPa・G とした。次に、オートクレーブ内の温度を 70 ~ 73 °C に保ち、重合を行った。重合の進行によりオートクレーブ内の混合モノマーが消費され、圧力が低下するので、オートクレーブ内の圧力を 1.45 ~ 1.5 MPa・G に保つように、断続的にフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン = 36 / 26 / 38 (モル比) の混合モノマー (B) を仕込み続けた。該混合モノマー (B) を 330 g 仕込んだ時点で、重合を停止し、オートクレーブ内の気相を大気圧までパージし、フッ素ゴムのラテックスを得た。該ラテックスを 10 % 塩化ナトリウム水溶液で凝集させた後、イオン交換水で洗浄し、120 °C で 24 時間乾燥して、フッ素ゴム 321 g を得た。得られたフッ素ゴムは、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレンの共重合割合が 36 / 26 / 38 (モル%) であり、フッ素含有量は 72.2 質量% であり、ヨウ素原子の含有量は 0.18 質量% であった。

次に、得られたフッ素ゴムを 30 °C でプレス成形して、シート (35 mm × 5 mm × 2 mm) と O-リング (線径 3.53 mm、内径 24.99 mm) とを作製した。次いで、該シートと O-リングとに、80 kGy の γ 線を照射して加硫させ、シート状および O-リング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表 1 に示す。

〔実施例 1-2〕

1, 4-ジヨードペルフルオロブタンを用いないこと、および、初期に仕込む混合モノマー (A) の組成をフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン = 5 / 81 / 14 (モル比) とし、重合の進行とともに断続的に仕込む混合モノマー (B) の組成をフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン = 29 / 27 / 44 (モル比) に変更したこと以外は、実施例 1-1 と同様にして、フッ素ゴム 312 g を得た。得られたフッ素ゴムは、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロ

ピレン／テトラフルオロエチレンの共重合割合が 29／28／43（モル％）であり、フッ素含有量は 73.0 質量％であった。

次に、実施例 1－1 と同様にして、得られたフッ素ゴムを成形した後加硫させ、シート状および O－リング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表 1 に示す。

5 〔実施例 1－3〕

実施例 1－1 で得られたフッ素ゴム 100 質量部、トリアリルイソシアヌレート 4 質量部、有機過酸化物（「パーヘキサ－2，5 B」日本油脂製）1 質量部を 2 ロールで均一に混合した。次いで、170℃で 15 分間プレス加硫して、シート（35 mm×5 mm×2 mm）状と O－リング（線径 3.53 mm、内径 24.99 mm）状とに成形し、シート状および O－リング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表 1 に示す。

10 〔比較例 1－1〕

1，4－ジヨードペルフルオロブタンを用いないこと、および、初期に仕込む混合モノマー（A）の組成をフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝17／62／21（モル比）とし、重合の進行とともに断続的に仕込む混合モノマー（B）の組成をフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝43／22／35（モル比）に変更したこと以外は、実施例 1－1 と同様にして、フッ素ゴム 325 g を得た。得られたフッ素ゴムは、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレンの共重合割合が 44／22／34（モル％）であり、フッ素含有量は 71.1 質量％であった。

20 次に、実施例 1－1 と同様にして、得られたフッ素ゴムを成形した後加硫させ、シート状および O－リング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表 1 に示す。

25 〔比較例 1－2〕

1，4－ジヨードペルフルオロブタンを用いないこと、および、初期に仕込む混合モノマー（A）の組成をフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝22／65／13（モル比）とし、重合の進行とともに断続的に仕込む混合モノマー（B）の組成をフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン＝50／25／25（モル比）に変更したこと以外は、実施例 1－1 と同様にして、フッ素ゴム 316 g を得た。得られたフッ素ゴムは、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレンの共重合割合が 50／25／25（モル％）であり、

フッ素含有量は70.4質量%であった。

次に、実施例1-1と同様にして、得られたフッ素ゴムを成形した後加硫させ、シート状およびOリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

〔比較例1-3〕

- 5 フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（「ダイエルG801」ダイキン工業製：フッ素含有量66質量%）100質量部、トリアリルイソシアヌレート4質量部、有機過酸化物（「パーヘキサー2, 5B」日本油脂製）1質量部を2ロールで均一に混合した。次いで、170℃で15分間プレス加硫して、シート（35mm×5mm×2mm）状とOリング（線径3.53mm、内径24.99mm）状とに成形し、その後、
10 それぞれ、180℃で4時間二次加硫を施して、シート状およびOリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

〔比較例1-4〕

- 15 フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン共重合体（「ダイエルG912」ダイキン工業製：フッ素含有量71質量%）100質量部、トリアリルイソシアヌレート4質量部、有機過酸化物（「パーヘキサー2, 5B」日本油脂製）1質量部を2ロールで均一に混合した。次いで、170℃で15分間プレス加硫して、シート（35mm×5mm×2mm）状とOリング（線径3.53mm、内径24.99mm）状とに成形し、その後、それぞれ、180℃で4時間二次加硫を施して、シート状およびOリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

20 〔比較例1-5〕

- 25 エチレン／パーフロロビニルエーテル／テトラフルオロエチレン共重合体（「バイトンETP900」デュポン製：フッ素含有量67質量%）100質量部、トリアリルイソシアヌレート4質量部、水酸化カルシウム3質量部、有機過酸化物（「パーヘキサー2, 5B」日本油脂製）1質量部を2ロールで均一に混合した。次いで、170℃で15分間プレス加硫して、シート（35mm×5mm×2mm）状とOリング（線径3.53mm、内径24.99mm）状とに成形し、その後、それぞれ、230℃で24時間二次加硫を施して、シート状およびOリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

〔比較例1-6〕

フッ化ビニリデン／パーフロロビニルエーテル／テトラフルオロエチレン共重合体（「ダイエルLT302」ダイキン工業製：フッ素含有量62質量%）100質量部、トリアリルイソシアヌレート4質量部、有機過酸化物（「パーヘキサー2，5B」日本油脂製）1質量部を2ロールで均一に混合した。次いで、170℃で15分間プレス加硫して、シート（35mm×5mm×2mm）状とOリング（線径3.53mm、内径24.99mm）状とに成形し、その後、それぞれ、180℃で4時間二次加硫を施して、シート状およびOリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

〔比較例1－7〕

フッ化ビニリデン／パーフロロビニルエーテル／テトラフルオロエチレン共重合体（「ダイエルLT302」ダイキン工業製：フッ素含有量62質量%）100質量部、ポリエチレン樹脂粉末（「ミペロンXM220U」三井化学製）10質量部、トリアリルイソシアヌレート4質量部、有機過酸化物（「パーヘキサー2，5B」日本油脂製）1質量部を2ロールで均一に混合した。次いで、170℃で15分間プレス加硫して、シート（35mm×5mm×2mm）状とOリング（線径3.53mm、内径24.99mm）状とに成形し、その後、それぞれ、180℃で4時間二次加硫を施して、シート状およびOリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

〔比較例1－8〕

フッ化ビニリデン／パーフロロビニルエーテル／テトラフルオロエチレン共重合体（「ダイエルG501」ダイキン工業製：フッ素含有量68質量%）100質量部、ポリアミン架橋剤（「V-3」ダイキン工業製）3質量部、酸化マグネシウム10質量部をロールで均一に混合した。次いで、170℃で15分間プレス加硫して、シート（35mm×5mm×2mm）状とOリング（線径3.53mm、内径24.99mm）状とに成形し、その後、それぞれ、230℃で24時間二次加硫を施して、シート状およびOリング状のシール材を得た。得られたシール材の評価結果を表1に示す。

【表 1】

			耐プラズマ性＜質量減少率＞（％）			圧縮永久歪 （％）
		フッ素含有量 （重量％）	O ₂ +C F ₄ ガス	O ₂ ガス	C F ₄ ガス	
実 施 例	1-1	72.2	3.5	1.4	0.8	33
	1-2	73.0	2.4	1.1	0.7	35
	1-3	72.2	3.4	1.3	0.8	31
比 較 例	1-1	71.1	7.5	5.2	3.0	32
	1-2	70.4	8.5	5.7	3.4	30
	1-3	66.0	14.2	8.8	5.1	25
	1-4	71.0	8.0	5.3	3.2	31
	1-5	67.0	12.6	7.2	4.7	35
	1-6	62.0	16.3	11.2	6.3	32
	1-7	62.0	14.5	9.3	5.7	35
	1-8	68.0	10.3	6.5	4.8	34

表 1 の結果から、各比較例のシール材は、フッ素含有量が 62.0～71.1 質量%で
5 あるので、質量減少率が多い。

特に、最も苛酷な条件である O₂/CF₄ 混合ガスのプラズマ環境下における質量減少率は 7.5～16.3% と非常に大きく、このようなプラズマ環境下においては形状変化が生じてシール材としての性能を保持することが困難となるものと推測される。これに対して、本発明のシール材はいずれも、全てのガスのプラズマ環境下において質量減少率が低
10 く、特に O₂/CF₄ 混合ガスのプラズマ環境下における質量減少率は比較例と比べて約 1/2～1/4 と極めて低いものであり、各種ガスに対する耐プラズマ性に優れていることが明らかである。また、本発明のシール材は、圧縮永久歪についても良好であり、実用的なシール性能を有していると言える。したがって、本発明のシール材は、半導体装置に用いた場合に、従来のシール材に比べて長寿命化が図れるものであると推測される。

<参考例>

加硫方法の違いによる放出ガス量を評価するため、実施例 1-1、実施例 1-3、比較例 1-4、比較例 1-7 および比較例 1-8 で得られたシール材について、スルーブット法に準じて、放出ガス速度測定装置（日本真空技術製：形式「BB1683」）を用い、常温にて 50 時間放置後の放出ガス量を測定した。なお、放出ガス量は下記式により算出した。

$$Q = C (P_1 - P_2) / A$$

但し、Q：放出ガス量（Pa・m³/s・m²）

C：オリフィスのコンダクタンス（m³/s）

P₁：測定室 1 の圧力（Pa）

P₂：測定室 2 の圧力（Pa）

A：試料の表面積（m²）、とする。

測定の結果、放出ガス量は、

実施例 1-1 のシール材：7.3 × 10⁻⁶（Pa・m³/s・m²）

実施例 1-3 のシール材：4.8 × 10⁻⁵（Pa・m³/s・m²）

比較例 1-4 のシール材：5.3 × 10⁻⁵（Pa・m³/s・m²）

比較例 1-7 のシール材：4.9 × 10⁻⁵（Pa・m³/s・m²）

比較例 1-8 のシール材：1.2 × 10⁻⁴（Pa・m³/s・m²）

であった。この結果から、アミン加硫による比較例 1-8 のシール材が放出ガス量が最も多く、これに次いで、パーオキサイド加硫による実施例 1-3、比較例 1-4 および比較例 1-7 のシール材がほぼ同等レベルで放出ガス量が多いのに対して、電離性放射線照射にて加硫を行った実施例 1-1 のシール材は、極めて放出ガス量が少ないことが明らかである。

〔第 2 の半導体装置用シール材〕

以下に述べる実施例および比較例で得られたシール材の評価は下記のようにして行った。

< 寸法精度（オーリングの真円度） >

寸法測定用顕微鏡を用いて、シール材のオーリング円周上で等間隔にある 4 箇所における線径および高さを測定し、得られた値から測定箇所毎に下記式により真円度を算出し、4 箇所の平均値をオーリングの真円度とした。該値が 1 に近いほど真円に近い形状であり、寸法精度に優れると言える。なお、各測定箇所の真円度は表 2 中<>に示す。

真円度＝線径／高さ

なお、J I S－B 2 4 0 1に記載のＯーリング寸法規格によると、線径5.7mmのＯーリングの許容寸法範囲は±0.13mmであることから、線径、高さについて最大にばらついたとすると、最大値は5.83mm、最小値は5.57mmとなり、この値にて真円度を算出すると1.047となる。このことから、実質的には、真円度が1.047以上であるとＯーリングとして実用性に欠ける製品となる。

＜耐プラズマ性＞ 平行平板型低温プラズマ照射装置（電極径φ300mm、電極間距離50mm）を用い、アース側電極上にシール材を載置して、出力RF500W、プラズマ照射時間3時間、ガス混合比O₂/CF₄=9/1（流量比（容積比））、ガス総流量150sccm、真空度80Paの条件で、プラズマ照射試験を行ったときの試験前後のシール材の重量（質量）を測定し、試験前の質量（g）をx、試験後の質量をy（g）として下記式により質量減少率を算出した。該質量減少率（％）が少ないほど耐プラズマ性に優れると言える。

$$\text{質量減少率（％）} = [(x - y) / x] \times 100$$

〔実施例2－1〕

フッ素ゴム成分（a）としてのフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン弾性共重合体（フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン（モル比）＝35/25/40、分子量150,000）100質量部と、フッ素樹脂成分（b）としてのポリフッ化ビニリデン（融点172℃、DSCによる融解熱量15.5J/g）10質量部とを、押し出し機を用いて、240℃で均一に混合した後、得られた混合物を240℃で直径5mmの口から押し出して、ひも状に予備成形した。次いで、得られたひも状の予備成形体を26.7cmに切断し、その両端を250℃に加熱して融着させて、内径80mmのＯーリング予備成形体を得た。得られたＯーリング予備成形体について、Ｏーリング円周上で等間隔にある4箇所における太さ（線径）を寸法測定用顕微鏡を用いて測定したところ、その最大値と最小値との差（太さのばらつき）は、0.07mmであり、得られたＯーリング予備成形体の表面は、目視で観察したところ、平滑であった。なお、各測定箇所の太さは表2中の＜＞に示す。

次に、得られたＯーリング予備成形体を常温（約23℃）で8時間放置した後、50kGyのγ線を照射して架橋させ、Ｏーリング状シール材を得た。得られたＯーリング状シ

ール材の寸法精度および耐プラズマ性の評価結果を表 2 に示す。

〔実施例 2－2〕

実施例 2－1 で用いたフッ素ゴム成分 (a) 100 質量部と、フッ素樹脂成分 (b) と
してのフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (フッ化ビニリデン／ヘキ
5 サフルオロプロピレン (モル比) = 93／7、融点 145℃、DSC による融解熱量 13.
9 J／g) 15 質量部とを、押し出し機を用いて、200℃で均一に混合した後、得られ
た混合物を 200℃で直径 5 mm の口から押し出して、ひも状に予備成形した。次いで、
得られたひも状の予備成形体を 26.7 cm に切断し、その両端を 200℃に加熱して融
着させて、内径 80 mm の O リング予備成形体を得た。得られた O リング予備成形体
10 について、O リング円周上で等間隔にある 4 箇所における太さ (線径) を寸法測定用顕
微鏡を用いて測定したところ、その最大値と最小値との差 (太さのばらつき) は、0.0
6 mm であり、得られた O リング予備成形体の表面は、目視で観察したところ、平滑で
あった。なお、各測定箇所の太さは表 2 中の<>に示す。

次に、得られた O リング予備成形体を常温 (約 23℃) で 8 時間放置した後、50 k
15 Gy の γ 線を照射して架橋させ、O リング状シール材を得た。得られた O リング状シ
ール材の寸法精度および耐プラズマ性の評価結果を表 2 に示す。

〔比較例 2－1〕

実施例 2－1 で用いたフッ素ゴム成分 (a) 100 質量部のみを、押し出し機を用いて、
200℃で直径 5 mm の口から押し出して、ひも状に予備成形した。次いで、得られたひ
20 も状の予備成形体を 26.7 cm に切断し、その両端を 100℃に加熱して融着させて、
内径 80 mm の O リング予備成形体を得た。得られた O リング予備成形体について、
O リング円周上で等間隔にある 4 箇所における太さ (線径) を寸法測定用顕微鏡を用い
て測定したところ、その最大値と最小値との差 (太さのばらつき) は、0.55 mm であ
り、得られた O リング予備成形体の表面は、目視で観察したところ、平滑ではなかった。
25 なお、各測定箇所の太さは表 2 中の<>に示す。

次に、得られた O リング予備成形体を常温 (約 23℃) で 8 時間放置した後、50 k
Gy の γ 線を照射して架橋させ、O リング状シール材を得た。得られた O リング状シ
ール材の寸法精度および耐プラズマ性の評価結果を表 2 に示す。

【表 2】

	実施例 2-1	実施例 2-2	比較例 2-1
オーリング予備成形体の 太さのばらつき (mm) <各測定箇所の線径 (mm)>	0.07 <5.04> <5.06> <5.03> <4.99>	0.06 <4.97> <5.00> <5.03> <4.99>	0.55 <5.32> <4.77> <5.11> <4.84>
寸法精度 (真円度) <各測定箇所の真円度>	1.0045 <1.014> <1.002> <1.008> <0.994>	1.0025 <1.008> <0.988> <1.012> <1.002>	1.1025 <1.115> <1.099> <1.083> <1.113>
耐プラズマ性 (質量減少率 (%))	4.2	4.0	3.8

以上の結果から、実施例 2-1、2-2 において得られた電離放射線照射前のオーリン
 5 グ予備成形体は、寸法のばらつきが小さく、表面の平滑性も充分であるのに対して、比較
 例 2-1 において得られた電離放射線照射前のオーリング予備成形体は、寸法のばらつき
 が大きく、表面も平滑でなかった。また、実施例 2-1、2-2 で得られたシール材は、
 比較例 2-1 で得られたシール材と同レベルの耐プラズマ性を備えると同時に、真円度が
 極めて 1 に近く寸法精度に優れるものであるのに対して、比較例 2-1 で得られたシール
 10 材は、真円度が 1.047 をはるかに超えるものであり、実質的にオーリングとしての実
 用性に欠けるものであった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、各種のプラズマ環境において優れた耐プラズマ性を有し、しかも安価
 15 な半導体装置用シール材を提供することができる。

本発明によれば、また、耐プラズマ性に優れるとともに、良好な表面平滑性および寸法

精度を備えた半導体装置用シール材を、良好な作業性で容易に得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. フッ素ゴムをゴム成分とするシール材であって、前記フッ素ゴムがフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体の加硫物を必須とし、かつ、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体における各モノマーの共重合割合が、フッ化ビニリデン 25～70 モル%、ヘキサフルオロプロピレン 15～60 モル%、テトラフルオロエチレン 15～60 モル%であり、前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体のフッ素含有量が 71.5～75 質量%である、
5 ことを特徴とする半導体装置用シール材。
2. 前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体の加硫が、電離性放射線照射によりなされてなる、請求項 1 に記載の半導体装置用シール材。
3. 前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体のフッ素含有量が 72～74.5 質量%である、請求項 1 または 2 に記載の半導体装置用シール材。
15
4. 前記電離性放射線の放射量が 10～500 kGy である、請求項 2 または 3 に記載の半導体装置用シール材。
5. フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系弾性共重合体および／またはフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体からなるフッ素ゴム成分 (a) と、フッ化ビニリデン (共) 重合体からなる非弾性のフッ素樹脂成分 (b) とを、前記フッ素ゴム成分 (a) 100 質量部に対してフッ素樹脂成分 (b) 1～50 質量部の割合で含有するフッ素ゴム予備成形体が、電離性放射線で架橋されてなる、半導体装置用シール材。
20
6. 前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系弾性共重合体における各モノマーの共重合比が、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン=50～95／5～50 (モル%) である、請求項 5 に記載の半導体装置用シール材。
25
7. 前記フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体における各モノマーの共重合比が、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン=20～80／10～70／10～70 (モル%) である、

請求項 5 または 6 に記載の半導体装置用シール材。

8. 前記フッ素ゴム成分 (a) におけるフッ素含有量が 65～75 質量%である、請求項 5 から 7 までのいずれかに記載の半導体装置用シール材。

9. 前記フッ素ゴム成分 (a) とフッ素樹脂成分 (b) との割合が、フッ素ゴム成分 (a) 100 質量部に対してフッ素樹脂成分 (b) 5～20 質量部である、請求項 5 から 8 までのいずれかに記載の半導体装置用シール材。

10. 前記電離性放射線の放射量が 10～500 kGy である、請求項 5 から 9 までのいずれかに記載の半導体装置用シール材。

11. フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン系弾性共重合体および／またはフッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン系弾性共重合体からなるフッ素ゴム成分 (a) 100 質量部とフッ化ビニリデン (共) 重合体からなる非弾性のフッ素樹脂成分 (b) 1～50 質量部とを前記フッ素樹脂成分 (b) の融点以上の温度で混合した後、予備成形し、得られた予備成形体に電離性放射線を照射するようにする、半導体装置用シール材の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12929

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K3/10, C08F214/18, C08L27/12, F16J15/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K3/10, C08F214/18-214/28, C08L27/12-27/20, F16J15/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-151450 A (Nippon Valqua Industries, Ltd.), 11 June, 1996 (11.06.96), Claims; examples (Family: none)	1-11
A	JP 2001-114964 A (Nichias Corp.), 24 April, 2001 (24.04.01), Claims; examples (Family: none)	1-11
A	JP 2001-192643 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claims; examples (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent-family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 December, 2003 (10.12.03)Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12929

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2-261850 A (Nippon Valqua Industries, Ltd.), 24 October, 1990 (24.10.90), Claims; page 1, right column, lines 1 to 4; page 2, upper left column, lines 11 to 17, lower left column, 2nd line from the bottom to 1st line from the bottom (Family: none)	5-11
A	JP 2000-313782 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 14 November, 2000 (14.11.00), Claims (Family: none)	5-11
A	JP 2002-161264 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 04 June, 2002 (04.06.02), Claims (Family: none)	5-11
A	JP 62-190244 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 20 August, 1987 (20.08.87), Claims; page 2, upper left column, lines 19 to 20 (Family: none)	5-11
A	JP 2002-167454 A (Nichias Corp.), 11 June, 2002 (11.06.02), Claims (Family: none)	5-11
A	JP 2001-348462 A (Nichias Corp.), 18 December, 2001 (18.12.01) Claims (Family: none)	5-11
P,X	JP 2003-206379 A (Nichias Corp.), 22 July, 2003 (22.07.03), Claims; Par. Nos. [0001], [0011], [0034]; examples (Family: none)	5-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K3/10, C08F214/18, C08L27/12, F16J15/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C09K3/10, C08F214/18-214/28, C08L27/12-27/20, F16J15/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-151450 A(日本バルク工業株式会社)1996.06.11 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-114964 A(ニチアス株式会社)2001.04.24 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2001-192643 A(三菱電線工業株式会社)2001.07.17 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.12.03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2-261850 A(日本バルク工業株式会社)1990.10.24 特許請求の範囲、第1頁右欄第1～4行、第2頁左上欄第11～17 行、第2頁左下欄下から第2～1行 (ファミリーなし)	5-11
A	JP 2000-313782 A(三菱電線工業株式会社)2000.11.14 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5-11
A	JP 2002-161264 A(三菱電線工業株式会社)2002.06.04 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5-11
A	JP 62-190244 A(三菱電線工業株式会社)1987.08.20 特許請求の範囲、第2頁左上欄第19～20行 (ファミリーなし)	5-11
A	JP 2002-167454 A(ニチアス株式会社)2002.06.11 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5-11
A	JP 2001-348462 A(ニチアス株式会社)2001.12.18 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5-11
P, X	JP 2003-206379 A(ニチアス株式会社)2003.07.22 特許請求の範囲、段落0001, 0011, 0034、実施例 (ファミリーなし)	5-10